

L Number	Hits	Search Text	DB	Time stamp
-	2	4724079.pn.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/02/04 12:45
-	11	4724079.URPN.	USPAT	2003/02/03 16:48
-	25	("2420419"   "2468471"   "3327859"   "3357563"   "3375933"   "3400074"   "3469696"   "3562152"   "3625883"   "3705651"   "3846295"   "3870033"   "4016080"   "4145279"   "4156645"   "4160727"   "4169789"   "4177142"   "4200526"   "4276177"   "4349442"   "4358376"   "4430226"   "4434057"   "4482459").PN.	USPAT	2003/02/03 16:52
-	4729	((210/634) or (210/636) or (210/637) or (210/638) or (210/641) or (210/649) or (210/650) or (210/652) or (210/651) or (210/653) or (210/654) or (210/655) or (210/790) or (210/804)).CCLS.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/02/03 17:03
-	142	((210/634) or (210/636) or (210/637) or (210/638) or (210/641) or (210/649) or (210/650) or (210/652) or (210/651) or (210/653) or (210/654) or (210/655) or (210/790) or (210/804)).CCLS.) and electrodialysis and reverse adj osmosis	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/02/03 17:04
-	10	("4036749"   "4083781"   "4156645"   "4944882"   "5238574"   "5458781"   "5587083"   "5670053"   "5695643"   "6190556").PN.	USPAT	2003/02/03 17:09
-	8	("3510417"   "3510418"   "4574049"   "5094732"   "5522995"   "5593554"   "5837124"   "6083670").PN.	USPAT	2003/02/04 08:34
-	1	6187201.URPN.	USPAT	2003/02/04 08:41
-	799	((204/518) or (204/520) or (204/529) or (204/627) or (204/633) or (204/634) or (204/522)).CCLS.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/02/04 08:49
-	0	("I9 and electrodialys\$2").PN.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/02/04 08:50
-	324	((204/518) or (204/520) or (204/529) or (204/627) or (204/633) or (204/634) or (204/522)).CCLS.) and electrodialys\$2	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/02/04 08:50
-	52	((204/518) or (204/520) or (204/529) or (204/627) or (204/633) or (204/634) or (204/522)).CCLS.) and electrodialys\$2 and monovalent	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/02/04 08:50

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-171485

(43)Date of publication of application : 22.10.1982

(51)Int.Cl.

C02F 1/44

**B01D 13/00**

B01D 13/02

C02F 1/46

(21)Application number : 56-056547

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 14.04.1981

(72)Inventor : MATSUMURA TETSUO  
TSUGE HIDEO  
SUGINO YASUO

## (54) DESALINATION OF BRINE

(57)Abstract:

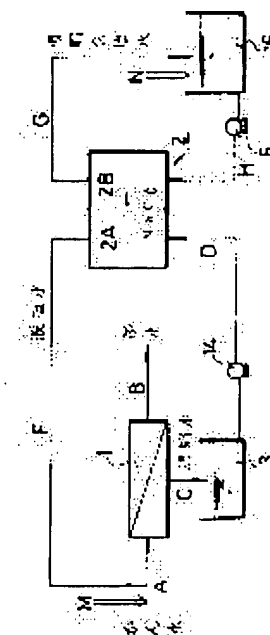
**PURPOSE:** To enhance a plain water-recovering ratio, by doing the reverse osmosis of desalinated water from brine and the reelectrodialysis of conc. salt- contng. water, and adding a scale precipitation inhibitor, to both of the brine, to be treated, and the conc. salt-contng. water.

**CONSTITUTION:** The whole amount of conc. water in a tank 8 is introduced along an arrow D into a desalination chamber 2A, while formed desalinated water joins brine-feed line A along an arrow F (the first circulating step).

On the other hand, at the side of a conc. salt-contg.

water chamber 2B is formed the second circulating step by lines H and G. A pump 5 and a tank 6 are arranged in the second circulating step. As conc. salt-contng. water

to be fed to the second circulating step is used one completely different from that in the first circulating step. But the control undermentioned may be done. That is, a part of conc. water from a circulating pump 14 is introduced to prepare the conc. salt- contng. water at the initial stage of operation. When the amount of the conc. salt-contng. water reaches a fixed level, the line is switched to start the operation.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-171485

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 02 F 1/44 C D X 7305-4D  
 B 01 D 13/00 1 0 2 7305-4D  
 13/02 1 0 1 7305-4D  
 C 02 F 1/46 1 0 3 6685-4D

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月22日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ かん水の淡水化方法

⑮ 特 願 昭56-56547  
 ⑯ 出 願 昭56(1981)4月14日  
 ⑰ 発 明 者 松村哲夫  
 神戸市垂水区多聞台1-8-20  
 ⑱ 発 明 者 柘植日出夫

神戸市垂水区五色山7-4-5  
 ⑲ 発 明 者 杉野康雄  
 神戸市東灘区北青木2-10  
 ⑳ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所  
 神戸市中央区脇浜町1丁目3番  
 18号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 植木久一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

かん水の淡水化方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) かん水を逆浸透処理に付して透過水と濃縮水に分離し、透過水を淡水として取り出す一方、濃縮水を更に電気透析処理に付して脱塩水と濃縮含塩水に分離する方法であつて、前記脱塩水を再び逆浸透処理に付す第1循環工程を形成すると共に前記濃縮含塩水を再び電気透析処理に付す第2循環工程を形成し、且つ被処理かん水及び循環濃縮含塩水にスケール析出防止剤を添加することを特徴とするかん水の淡水化方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、スケール析出防止剤がヘキサメタリン酸ナトリウムであるかん水の淡水化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、かん水を逆浸透処理して淡水化するに当り、スケールの析出を防止しつつ淡水の回収率を向上させる方法に関するものである。

逆浸透分離膜を用いて海水から淡水を得る方法は公知であるが、この方法において濃縮された液を電気透析法に付し、脱塩水を再び逆浸透分離させることによつて水の利用率(回収率)を向上せよという試みがある。第1図はこの方法を示すフロー図で、導入ラインAに沿つて圧送されてきた海水は逆浸透分離装置1に入り、膜を透過した淡水は矢印B方向へ取り出す一方、濃縮水は矢印C方向へ取り出してタンク8に貯留する。そして上記試みによれば、タンク8内の濃縮水をポンプ4によつて取り出し、電気透析装置2へ導入する。第1図の電気透析装置2は概念図であつて、透析膜を介して脱塩室2A及び濃縮含塩室2Bが隣接して多数並んでおり、濃縮水は矢印D、Eに示す如く分配して導入される。電気透析装置2では電圧の印加によつて陽イオンと陰イオンがそれぞれ反対方向に泳動し、概念的に述べれば脱塩室2A内のNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等が濃縮含塩室2Bに透過される。即ち濃縮水は塩分の移動によつて脱塩水と濃縮含塩水に分離され、前者はラインFを遡してライン

A中の海水に合流し再度逆浸透分離が行なわれ、後者はラインGに沿って排出される。

この提案法によると、タンク8に貯留された濃縮水の半分がもう一度逆浸透分離の対象となる為電気透析法を併用しない場合に比べて水の利用率が向上することは明白である。しかし第1図を詳細に検討してみると、タンク8の濃縮水のうち半分は電気透析装置2における濃縮含塩室2B側に送られており、循環再利用するという考え方は全く無い。しかも、装置の設置場所によつては多量に塩類を含有し、利用価値のないラインGからの濃縮含塩水の排出が水質汚濁等の問題を生じる。従つて利用率の向上については更に改善の余地が残されていることが分かり、研究の必要があるという認識を抱いた。他方本発明者等は、海水の淡水化技術を更に一歩進め、かん水の淡水化法を検討しているが、第1図或はそれ以上に水利用率の高い技術をかん水の淡水化に応用する方向で検討を重ね、この場合に遭遇する問題点を想定して実験を行なつた。その結果かん水は元々塩濃度が高

く、第1図或はそれ以上に水利用率の良い方策を採用した場合には処理水中の塩濃度が極めて高くなり、スケールの析出という困難に遭遇し、これを解決しない限り第1図に勝る水利用率を達成することは不可能であることを知つた。

本発明はこの様な研究の中から確立されたものであつて、その目的とするところは、かん水の淡水化において、第1図の方式に勝る水利用率を達成し、しかも塩濃度の増大に伴伴するスケール析出の問題を可及的に解決し得る様な淡水化技術を確立する点にある。

しかして本発明に係る淡水化方法とは、逆浸透膜分離によつて得られた濃縮水を電気透析処理に付して脱塩水を得、この脱塩水をかん水供給ラインに戻して再び逆浸透処理に付す第1循環工程を形成する他、電気透析処理によつて得られた含塩水を再び電気透析処理の濃縮側に戻して処理を行なう第2循環工程を形成し、更に被処理かん水及び循環濃縮含塩水にスケール析出防止剤を添加することを要旨とするものであり、ランニング処理

においては逆浸透分離による濃縮水の全量が循環されるので水の利用率は極めて高い。又濃縮が高度に進行することに伴なりスケール析出の危険はスケール析出防止剤の添加によつてほぼ完全に回避することが可能になつた。

第2図は本発明の実施例を示すフロー図で、第1図との相違は次の通りである。即ちタンク8内の濃縮水は矢印Dに沿つて全量が脱塩室2Aに導入されており、生成した脱塩水は矢印Fに沿つてかん水の供給ラインAに合流される。以下これを第1循環工程と言う。他方濃縮含塩室2B側では、ラインH、Gによる第2循環工程が形成され、ポンプ6及びタンク8が配設される。尚第2循環工程に供給される濃縮含塩水は第1循環工程と全く独立したものをを用いているが、操業の初期段階では第1図に示す要領でポンプ4からの濃縮水の一部を導びいて濃縮含塩水を作り、ある程度の量に到達した段階でラインの切り換えを行なつて第2図に示す操業を開始するという様に調整してもよい。又循環される濃縮含塩水はタンク8の容量そ

の他操業条件に応じてラインG外へ排出されるが、この量は少ないので蒸発等の処理が極めて容易である。

第2図に示す様な操業条件下では、かん水の全量が第1循環工程に付されているので、水利用率は第1図に比べて格段に優れていることは自明であるが、その差を定量的に求めると次の通りである。第3、4図は水量の収支のみを示したフロー図で、第3図は第1図に対応し、第4図は第2図に対応する。即ち(1)逆浸透部における透過率を50%とし、(2)電気透析部における脱塩水質を原かん水の水質と同一とし、更に(3)第1、2図において得られる淡水の量及び水質が両方式で同一であるとの仮定を置いて示したのが第3、4図であり、ライン上の数字は、生成淡水量を1としたときの循環水量である。これらより明らかな様に、従来方式における水の利用率は第3図から $(1/1.5) = 67\%$ であり、本発明では第4図から $(1/1) = 100\%$ となる。これらはいずれも理論値であつて、実操業においてはいずれの場合も低くなるが、

本発明の優位性は明らかである。

ところで前にも述べた如く塩濃度の高い処理液を循環させているのでスケール発生の問題があり、特にかん水を処理対象とする場合には、かん水中の $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ によるスケールの発生、例えば $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の析出堆積による圧損、或は膜の目詰まりが頻繁に発生する。その為薬品の洗浄操作が必要になるなど、治水コストの上昇、治水量の減少として表われ、特に第2図に示す様ナインを組むと上記の様な弊害が極めて顕著になる。そこで本発明においては、第2図の矢印M及びNで示す様に、原かん水及び循環濃縮含塩水中にスケール析出防止剤を添加している。スケール析出防止剤としては本発明において格別の制限を設けるものではないが、前述の $\text{Ca}^{2+}$ を封鎖するに最適な薬剤はヘキサメタリン酸ナトリウム（以下SHMP）であつた。しかしこの添加量を間違つたと $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等の析出をみることがあるので、以下述べる様な制御を行なうことが推奨される。

がある場合は第9図が好ましい。尚第6～9図において7はSHMP等添加装置、8は攪拌装置、9は $\text{Ca}^{2+}$ 濃度検出装置を示し、他の記号は第1図と同じ意味を表わす。

第6、7図は逆浸透分離を行なう前に $\text{Ca}^{2+}$ の濃度を検出するラインを組んでおり、原液中の濃度によつてSHMP等の添加量を制御するシステムになつてゐる。従つて $\text{Ca}^{2+}$ 濃度に対するSHMP等の最適添加量を予め求めておく必要があるが、第5図の $C_1$ は、逆浸透分離装置内における $\text{Ca}^{2+}$ 最大濃度部分に対するSHMP最小臨界濃度であるから、該曲線 $C_1$ をベースにして一定の係数（逆浸透分離装置の形式や操業条件によつて異なるが一般に0.5～0.7）を乗じて得られる曲線 $C_2$ が、上述の最適添加量曲線に相当する。従つて回収率若しくは濃縮率が一定であり且つその値が既知であれば、それらに応じて $C_3$ 等の曲線が得られる。例えば回収率が50%の場合、通常の逆浸透分離装置による $\text{Ca}^{2+}$ やSHMPの除去率が100%に近い為、濃縮率（濃縮液中の濃度

例えばSHMPの場合、その適正添加量は $\text{Ca}^{2+}$ の濃度に比例して増大すべきであるが、その臨界添加量は第5図の曲線 $C_1$ で示され、該曲線より右側の領域では $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が析出し、左側の領域では析出が抑制される。従つて逆浸透分離装置の運転に当つてはSHMPの添加量は析出抑制域を維持するに必要な量以上でなければならぬが、かん水中の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度とSHMPの濃度について膜面で濃度分極が生じることを考慮し、 $\text{Ca}^{2+}$ の最高濃度部分に対してSHMPが最低濃度になる部分においても曲線 $C_1$ より左側になる様に添加する必要がある。これに対し析出抑制域は図に見られる如くかなり広いから、条件の選択域には相当の余裕がある。しかるにSHMP等は比較的高価であり且つ含塩薬剤の場合は排水の富栄養化という問題もあるので、可及的に低添加量側に設定することが望ましい。この様な制御を行なう為の基本的なフローは第6～9図に例示され、第6～8図は主として回収率若しくは濃縮率がほぼ一定している場合に有効であり、これらに変動

／原液中の濃度）は2倍となる。即ち濃縮液で求めた曲線 $C_2$ に濃縮率の逆数を乗じれば曲線 $C_3$ 、 $C_3'$ 等が求められ、この曲線が $\text{Ca}^{2+}$ 濃度に対するSHMPの最適添加濃度を示す。従つて第6、7図において逆浸透分離前の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が検出されれば、曲線 $C_3$ 若しくは $C_3'$ に従いつつSHMPの最少必要添加量を判断して添加する。第8図は逆浸透分離の後で $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の検出を行う場合で、考え方の基準は第6、7図の場合と同じであるが、現実に濃縮された後での $\text{Ca}^{2+}$ 濃度から濃縮前の濃度を算定し、前述と同様にして定められた曲線 $C_3$ 、 $C_3'$ に従う様に予めSHMPの添加量を制御する。尚 $\text{Ca}^{2+}$ の濃度を測定する方法としては、一般的にイオン電極法や原子吸光法等を利用するが、簡便的に且つ連続して測定する場合には導電率の測定から推測する。従つて上記方法のうちイオン電極法や導電率測定法ではSHMPの添加の前後において $\text{Ca}^{2+}$ の測定値が相違し、添加後の測定値は低めに出る。その為予め補正曲線を作成しておくことが望まれる。これらに対し第9図で

は、予め曲線  $C_2$  を設定するまでは同じであるが、現液中及び濃縮液中の  $Ca^{2+}$  濃度を夫々求めて滲透率を算出し、得られた滲透率毎に曲線  $C_3, C_3'$  を求め、それに応じて SHMP の添加量を制御する。上記第 8 ~ 9 図のうち、もつとも精度の良い制御システムは第 9 図であるが、第 8 ~ 8 図に従って制御することも当然本発明に含まれる。尚原水中に加えた SHMP 等は逆浸透分離膜面上を流れるが、通常の分離膜の場合はこれを透過しないので、生成淡水中へ混入することがなく、淡水の利用について不都合を生じることはいない。従つて  $Ca^{2+}$  は SHMP 等と共に濃縮水中に入るが、これらは電気透析装置の脱塩室 2 A において  $Ca^{2+}$  を放出して濃縮含塩水室 2 B へ移行させるから、脱塩水中の  $Ca^{2+}$  は極めてわずかであり、SHMP 等が含まれた状態で原水側に循環する。即ち SHMP 等は第 1 循環工程に沿つて循環しているの、原水中の  $Ca^{2+}$  濃度が急激に増大しない限り補給する必要はない。しかし SHMP は経時的に変性して正荷酸になつたり、一部は電気透析膜を透過す

ることもあるので、若干の補充をする必要はある。

次に 2 循環工程中への SHMP 等の添加について説明する。前に述べた如く逆浸透濃縮液中の  $Ca^{2+}$  は、いつたん SHMP 等で補給されるが、電気透析膜を流して濃縮含塩水側に透過してくる。そしてここには SHMP 等が透過してこないで第 2 循環工程側においてスケール発生の危険が生じる。従つて第 8 図の矢印 N で示した様に SHMP 等の添加を行なうが、本工程中の  $Ca^{2+}$  濃度は書積によつて高まる一方であるから、第 8 図に示した曲線  $C_1$  より右側の領域に入らない様継続的に SHMP 等を補給していく必要がある。

尚 SHMP の添加に当つては、第 12, 13 図に示す様な注入ラインを組み、補給量のコントロールは、薬注ポンプ 10 のストローク調整或は回転数調整によつて行なう。但しストロークの調整は機械的である為、電気的に高精度の調整を行なうことのできる後者の方が好ましい。図において 11 は SHMP タンク、12 はエアチャンバー、13 はフロースイッチ、14 は圧力計を示し、横

向きライン D にはかん水を流しておくがフロースイッチ 13 や圧力計 14 の下限設定値以下になるとポンプ 10 が停止するので、これを利用してポンプ 10 の作動の有無を検知することができる。

以上で本発明の概要を説明したが、逆浸透膜分離手段にしても、電気透析膜分離手段にしても、単一のユニットを配置するだけでなく複数段組み合わせる方が能率的であり、又効果的である。以下電気透析膜分離装置の多段配置について説明する。

一般に電気透析を行なうに当つては、限界電流密度以下で操作するが、該電流密度は塩濃度に比例するので、塩濃度が低くなるにつれて操作電流密度も低くなる。従つて電気透析の段数を増加して段階的に減塩させていく場合は、後段へ行くにつれて操作電流密度が低くなる。換言すれば各段毎の塩移動量はわずかでよく、塩濃度の落差が少なくなるので、各段毎にみればいずれもやゝ高いめの電流密度を採用することができる。そして塩の移動量は電流に比例するから、時間当たり又は横

面積当りの脱塩効率が向上する。第 10, 11 図は電気透析の多段運転におけるフローの例であるが、ポンプ容量の軽減やコストを考慮すれば第 11 図の方が有利である。

本発明は上記の如く構成されているので、かん水の淡水化装置において、スケール発生の恐れなしに極めて高い水利用率を得ることが可能になつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は公知のフロー図、第 2 図は本発明のフロー図を示し、第 3, 4 図は第 1, 2 図に対応する水の収支を示す説明図、第 5 図は  $Ca^{2+}$  濃度と SHMP の濃度関係図、第 6 ~ 9 図は逆浸透膜分離部分の工程例図、第 10, 11 図は電気透析部分の工程例図、第 12, 13 図は SHMP の添加ラインを示す説明図である。

1 … 逆浸透膜分離装置

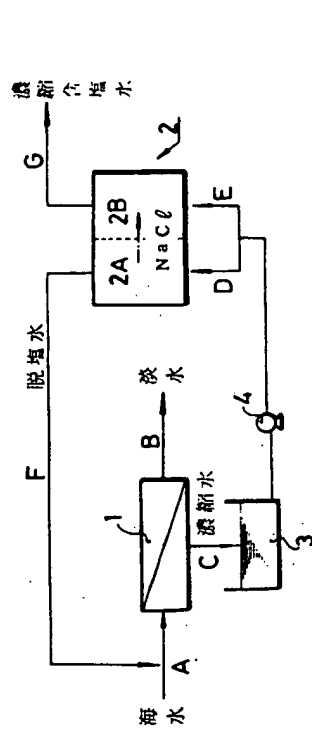
2 … 電気透析装置

出願人 株式会社神戸製鋼所

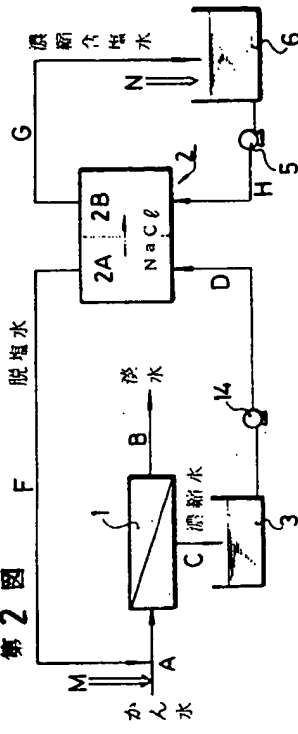
代理人 弁理士 堀木久一



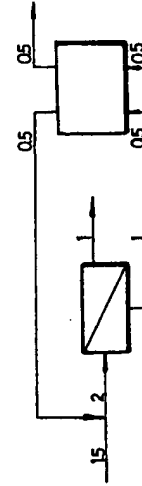
第1図



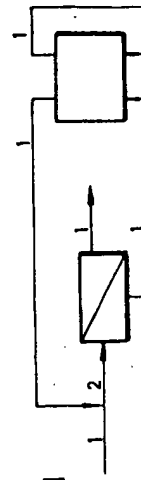
第2図



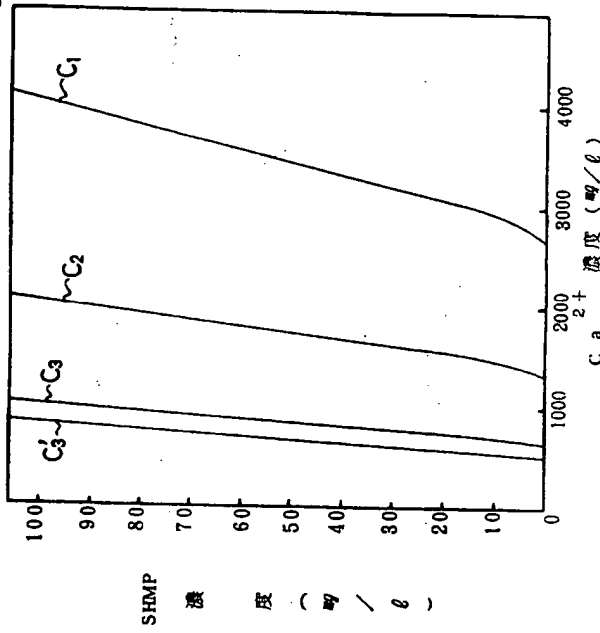
第3図



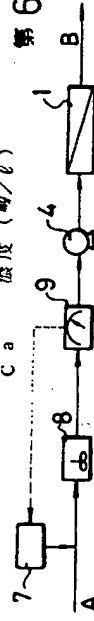
第4図



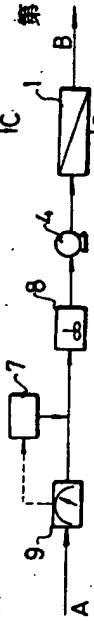
第5図



第6図



第7図



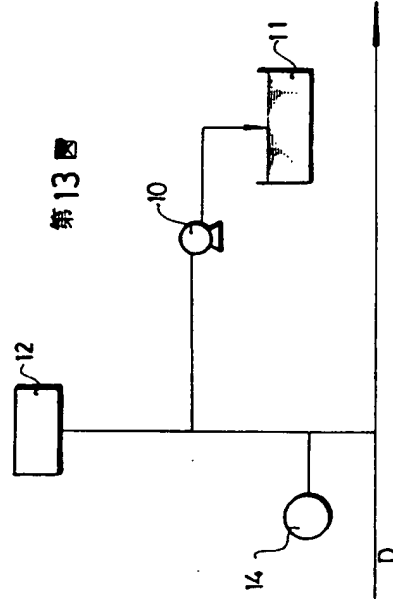
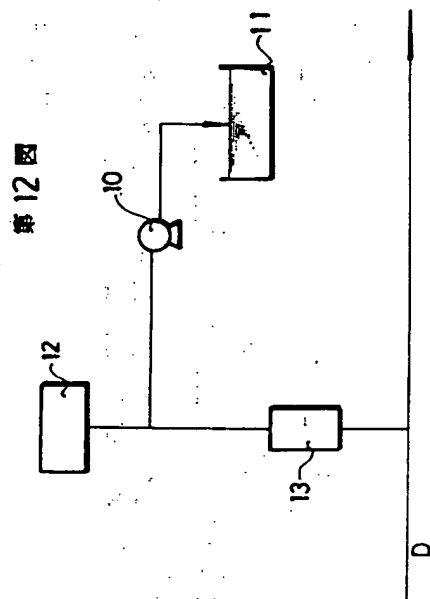
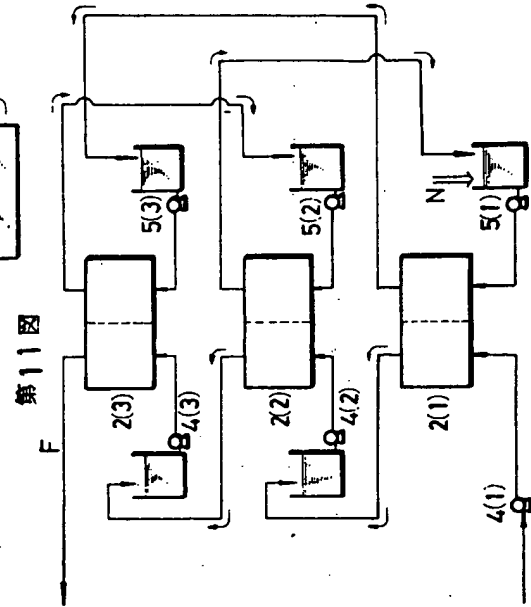
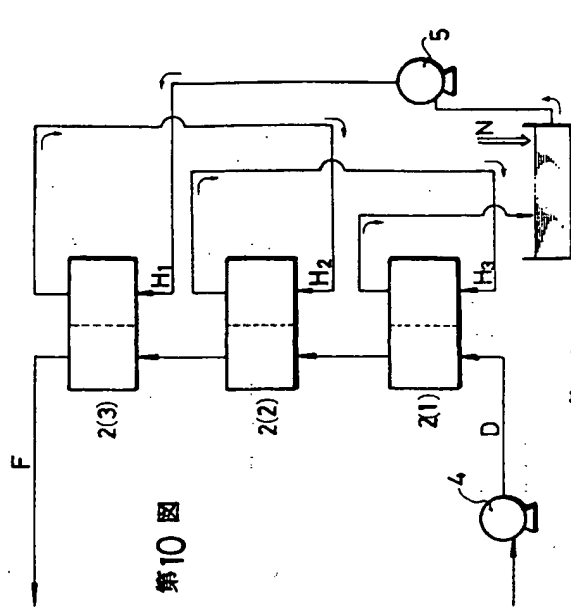
第8図



第9図







# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-089576

(43)Date of publication of application : 27.07.1977

---

(51)Int.Cl.

B01D 13/02  
// C02B 1/82

---

(21)Application number : 51-005915

(71)Applicant : HITACHI LTD

HITACHI PLANT ENG & CONSTR  
CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1976

(72)Inventor : KURODA OSAMU

NAKAOKA AZUMA

TAKAHASHI SANKICHI

HAYASHIDA TOSHIMITSU

---

(54) DESALTING OF AQUEOUS SOLUTION OF SALT

(57)Abstract:

PURPOSE: To desalt efficiently without precipitation of gypsum scale by adding carbonate or carbon dioxide gas to a solution to be desalted prior to the desalting for removing Ca ions as  $\text{CaCO}_3$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## 公開特許公報

昭52—89576

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号  
B 01 D 13/02 // 1 0 1  
C 02 B 1/82

⑥日本分類  
13(7) D 43  
91 C 0

庁内整理番号  
7433—4A  
6921—46

④公開 昭和52年(1977)7月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ④塩類水溶液の脱塩処理方法

①特 願 昭51—5915

②出 願 昭51(1976)1月23日

⑦発 明 者 黒田修

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

同 中岡東

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

同 高橋燦吉

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑦発 明 者 林田俊光

東京都豊島区北大塚一丁目13番  
2号

⑧出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5  
番1号

同 日立プラント建設株式会社

東京都千代田区内神田一丁目1  
番14号

⑨代 理 人 弁理士 高橋明夫

## 明 細 書

発明の名称 塩類水溶液の脱塩処理方法

特許請求の範囲

1. カルシウムイオンと硫酸イオンを含む塩類水溶液に炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム等の炭酸塩もしくは炭酸ガスあるいは炭酸ガス含有ガスを導入することによりカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして除去する脱カルシウム工程と、析出した炭酸カルシウムを除去する工程と、脱カルシウム水の逆浸透装置による脱塩工程と、逆浸透装置で生成する脱塩水の方で得られる濃縮水の電気透析装置による濃縮工程とより成る塩類水溶液の脱塩処理方法。

発明の詳細な説明

本発明は塩類を含む水溶液を脱塩処理して脱塩水を得る方法に関し、特にカルシウムイオンと硫酸イオンを含む塩類水溶液の脱塩処理にあたり脱塩水の方で得られる塩類濃縮水の量を著しく少なくし得る脱塩処理方法に関する。

近年、水資源の不足および公害の両問題が深刻

化し、排水の再生による循環使用を目ざす動きが顕著である。その具体的な方法としては排水の1次あるいは2次処理水を脱塩処理して脱塩水を再利用に供する方法が考えられ、脱塩処理には逆浸透法、電気透析法が適用できる。産業排水は、生産プロセスで酸やアルカリが使用されこれらの中和に安価な中和剤としてそれぞれ消石灰、石灰石および硫酸が使用されるためカルシウムイオンと硫酸イオンを含有する場合が多い。逆浸透法、電気透析法による脱塩では脱塩水生成の一方で当然のこととして塩類濃縮水が生成するが、この濃縮水中ではカルシウムイオンおよび硫酸イオンが濃縮され濃縮の程度によつては石膏が析出する。逆浸透法および電気透析法は共にそれぞれ逆浸透膜およびイオン交換膜を使用した膜分離法で、濃縮水からこれら膜面への石膏スケール析出は脱塩能力の低下はもとよりやがては膜の劣化を引き起こす。したがって濃縮水はそのカルシウムイオンと硫酸イオンの溶解度積以上には絶対に濃縮できない。従来これら両イオンを含む水溶液の脱塩処理

にあつては濃縮水の濃度を石膏析出濃度以下に抑えることが必要で脱塩装置の能力を十分に生かせなかつた。特に電気透析法においては濃縮水濃度を10～20%にまで高める能力がありながら、これを原水で希釈して石膏析出限界濃度以下に保つことが行なわれてきた。その結果脱塩装置の能力を十分に発揮できず得られる脱塩水の量も原水に対して低い値に留まらざるを得なかつた。

一方、逆浸透法、電気透析法で生成する塩類濃縮水は従来そのまま放流されてきた。その理由は有害成分を含まない限り放流が可能であつたこと、有効な処理方法が見あたらなかつたことにある。しかしながら公害問題の深刻化から塩類濃度の規制が具体的日程にのぼりつつある現在、塩類濃縮水の処理までを含めた脱塩プロセスを開発しなければ脱塩処理そのものの実施が不可能となる。濃縮水の処理には蒸発法による塩類固形化が考えられるがそれにはまず濃縮水の量が少量でなければ蒸発に要する熱量が莫大なものとなり実現性に乏しい。したがつて濃縮水の処理の面からも脱塩工

程で生成する塩類濃縮水を高濃度に上昇させることが望ましく、そのためには石膏スケールを防止するための簡単で有効な方法を見出す必要がある。

本発明の目的は脱塩工程における石膏スケールの析出がなく効率的な脱塩が可能な脱塩処理方法を提供することにある。

本発明の特徴は脱塩処理に先だち炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム等のアルカリ炭酸塩あるいは炭酸ガスもしくは炭酸ガス含有ガスを添加しカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして除去することにより濃縮時における石膏スケールの析出を防止し、脱塩処理装置をその好適な条件下で円滑に運転せしめ、その結果として原水に対して大量の脱塩水を得、かつ濃縮水は少量で高塩類濃度とし蒸発を容易にすることにある。また本発明の他の特徴は、逆浸透法が塩類濃度が200～2,000 ppmと比較的低い水溶液の脱塩に適し、電気透析法が500 ppm以上と比較的高い塩類水溶液の脱塩に適しかつその濃縮水濃度は10～20%にまで高め得るという両者の性質を巧に利用し、ま

ず原水を逆浸透法で脱塩処理し逆浸透濃縮水を電気透析法で処理することにより極めて効率よく原水に対して大量の脱塩水と少量かつ高塩類濃度濃縮を得ることにある。このようにした場合、上記石膏スケール防止策と好適な逆浸透法および電気透析法の組み合わせにより塩類濃縮水の蒸発法による塩類固形化が可能となり、塩類濃縮水を一切排出しない脱塩処理プロセスが可能となる。

以下本発明の詳細を図面の実施例により説明する。図面において1は脱カルシウム反応器、4は逆浸透装置、5は電気透析装置、6は塩類の蒸発固形化装置である。逆浸透装置4は逆浸透膜21を内蔵し原水(被脱塩処理水)を供給する給水室11と透過水室12に区画されている。電気透析装置5は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に多数配列しその両端部に電極室を設けて前記2種のイオン交換膜間に多数の脱塩室13と濃縮室14を構成したものである。図面では逆浸透装置4および電気透析装置5は系統図として示し、構造の詳細は省略してある。

カルシウムイオンと硫酸イオンを含む塩類水溶液は先づ脱カルシウム反応器1に入りライン31よりの苛性ソーダ等のアルカリでpHを9～13に保持しつつライン32より炭酸ナトリウムの添加を受け、炭酸カルシウムを析出してカルシウムイオン濃度が低下する。なお本工程では必ずしもカルシウムイオンを完全に除去する必要は無く、以下で順次説明する電気透析濃縮水中で石膏が析出しない程度でよく、逆浸透装置4、電気透析装置5での濃縮水の濃縮倍率、電気透析濃縮水中での石膏の溶解度積を考慮してカルシウムイオンの除去程度を決定すればよい。炭酸カルシウム析出反応はほぼ化学量論的に進行するため、カルシウムイオンの除去程度は炭酸ナトリウムの添加量によつて制御できる。脱カルシウム反応槽1で生成した炭酸カルシウムの懸濁した脱カルシウム水は固液分離装置2に送られ析出炭酸カルシウム等の固型分が除去される。脱カルシウム上澄液はpH調整槽3でライン32から塩酸の添加を受け逆浸透処理に適して弱酸性のpH域に調整された後加

庄されて逆浸透装置 4 の給水室 11 に入る。なお、固液分離装置 2 で生成するスラッジの含水率が高い場合には脱水装置（図示せず）で脱水し汚液を上澄液に混合してもよい。また、上澄液中に懸濁物が残留し逆浸透処理に不適當であれば汚過装置（図示せず）でこれを除去した後逆浸透装置に供給する。逆浸透装置 4 内の給水室 11 では塩類水溶液の水のみが加圧状態で逆浸透膜 21 を選択的に透過し、透過水室 12 には脱塩水が生成してライン 41 を経て系外へ送り出される。一方給水室では塩類が残留する結果濃縮水が生成するが、脱カルシウム処理を受けているため石膏の析出はなく、濃縮水濃度は操作圧力と透過水水質から決定される上限値まで高めることができ脱塩水回収率の高い極めて効率の良い運転が可能となる。逆浸透濃縮水は電気透析による脱塩および濃縮を受けるべく電気透析装置 5 の脱塩室 13 へ導かれ脱塩処理を受ける。電気透析脱塩水はライン 42 から取り出されるが塩類濃度 300~500 ppm に脱塩して用水として利用してもよいし、原水と同程

度に留めて再び逆浸透装置での脱塩処理に供してもよい。一方電気透析濃縮室 14 内ではイオン交換膜 22 を通して脱塩室 13 よりイオンの移入を受け塩類濃縮水が得られる。ここでも原水が脱カルシウム処理を受けているため石膏の析出は無く、濃縮水の濃度は濃縮限界濃度にまで上昇させることができ、原水の塩類濃度、脱塩の程度、電気透析槽の通電条件にもよるが通常 10~20wt% にまで上昇させることができる。また電気透析法を塩類濃度の高まつた逆浸透濃縮水に適用することは、濃縮限界濃度が高くなる、電流値を大きくすることができ透析速度が速い、電気透抵抗が小さいため消費電力量が低減する等の利点があり、電気透析装置の極めて有利な条件下での運転が可能でその特徴を十分発揮することができる。電気透析濃縮水は塩類固形化装置 6 に導かれここで蒸発乾固されて塩類はスラッジ 8 として排出される。蒸発固化に供される塩類濃縮水は逆浸透装置、電気透析装置の 2 段にわたる濃縮処理を受けているためその塩類濃度は大略 10~20% に達し、かつ

その量は原水に対して極めて少量で、蒸発に要する熱量は十分に小さいものである。蒸発固形化装置から発生する蒸気は必要とあらば凝縮して熱および水を回収することもできる。

以上本発明によれば脱カルシウム処理により逆浸透法、電気透析法の両脱塩方法による脱塩処理に際し濃縮水中からの石膏スケールの析出がない。したがってそれぞれの特性を十分に生かせた運転が可能となり原水より大部の脱塩水を得、かつ濃縮水は塩類濃度を高くその量を少なくすることができる。また両者の特性を考慮して逆浸透濃縮水を電気透析でさらに濃縮するため、濃縮水濃度は最終的には 10~20% にまで達しその量は原水に対して極めて少なく蒸発法による塩類の固形化が可能となり、塩類濃縮水を全く排出しない脱塩処理プロセスが可能となる。

なお、以上は本発明の典型的な実施態様について説明したもので、本発明は勿論これらの例に限定されるものではなく本発明の思想範囲内で種々の実施態様が存在することは言うまでもない。

#### 図面の簡単な説明

図面は本発明の一実施例を示す系統図である。

#### 符 号 の 説 明

- 1 脱カルシウム反応器
- 2 固液分離装置
- 3 pH調整槽
- 4 逆浸透装置
- 5 電気透析装置
- 6 蒸発固形化装置

代理人 弁理士 高橋明



